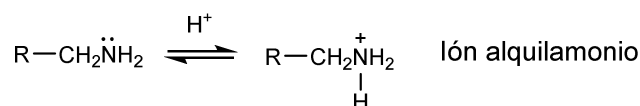
AMINAS

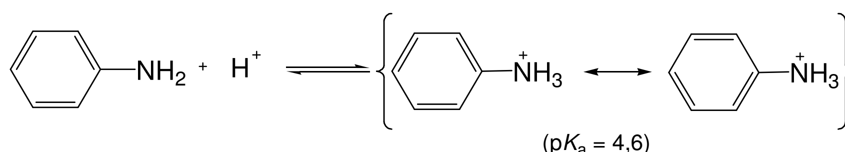
Basicidad de las aminas. Las aminas son compuestos orgánicos de naturaleza básica, bases de Lewis.



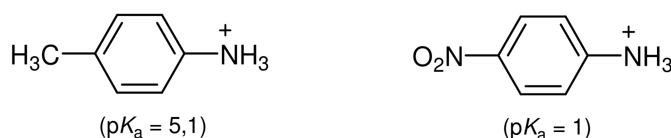
Para comparar la basicidad de las aminas se utilizan, frecuentemente, los valores de **p*K*a** del ácido conjugado de la amina, es decir, del ión amonio derivado. El **p*K*a (ión amonio) ≅ 9,24**

Las aminas alifáticas son más básicas que el amoniaco, los grupos alquilo estabilizan el ión amonio derivado por efecto inductivo **p*K*a (ión metilamonio) ≅ 10,64**

Basicidad de aminas aromáticas. Son menos básicas que las aminas alifáticas, el pK_a del ácido conjugado de una anilina es menor que el pK_a del ión amonio de las aminas alifáticas: **p*K*a (ión anilinio) ≅ 4,6**

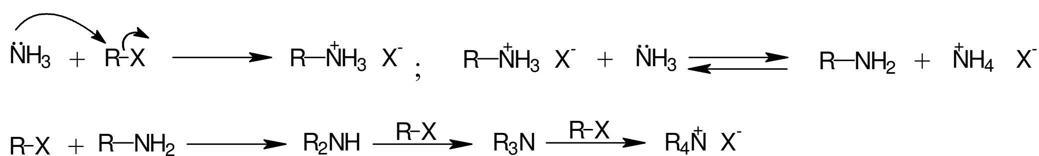


Los sustituyentes sobre el anillo aromático influyen en la basicidad de las anilinas, los grupos dadores de electrones aumentan la basicidad, los grupos atractores la disminuyen

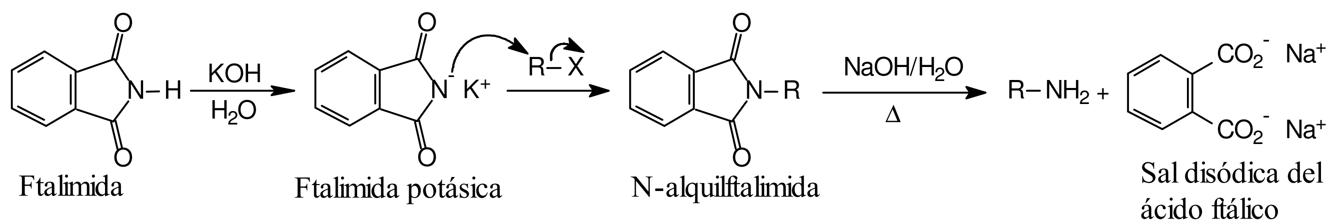


Reactividad de aminas.

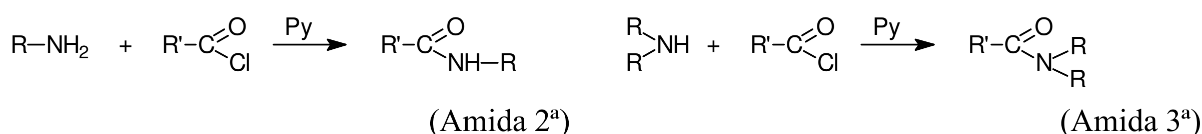
(1) Alquilación directa del amoniaco o de las aminas (alquilación exhaustiva) conduce a Sales de amonio cuaternario



Alquilación indirecta: Síntesis de Gabriel

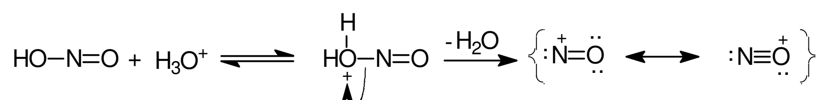


(2) Formación de amidas. Las aminas primarias y secundarias, así como el amoniaco, forman amidas con derivados de ácido, como los cloruros de ácido o los anhídridos de ácido:



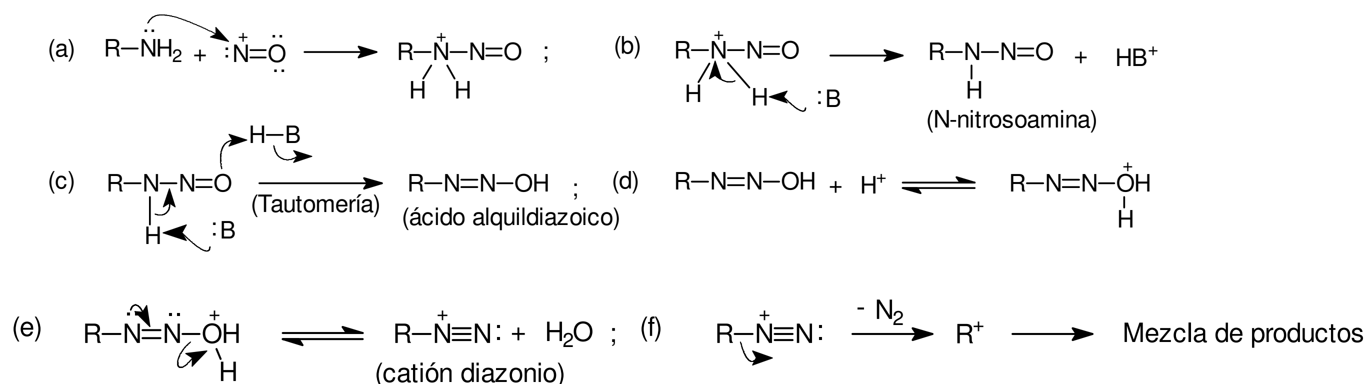
(Amida 2ª) (Amida 3ª)

(3) Reacción de aminas con ácido nitroso. El reactivo electrófilo es el ión nitroso derivado del ácido nitroso:



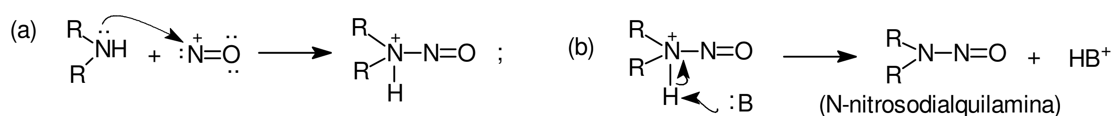
Los productos obtenidos van a depender del tipo de amina de partida:

- Aminas alifáticas primarias:

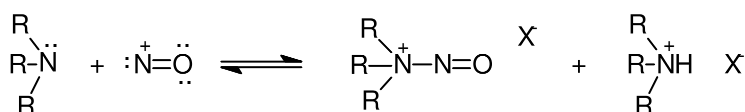


Mezcla de productos como alquenos, alcoholes, haloalcanos, derivados de reacciones de tipo S_N o de Eliminación, Transposiciones.

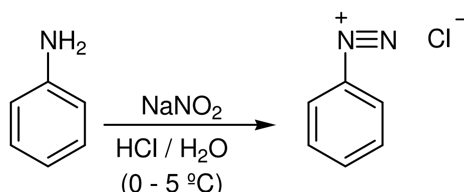
- Aminas alifáticas secundarias:



- Aminas alifáticas terciarias:

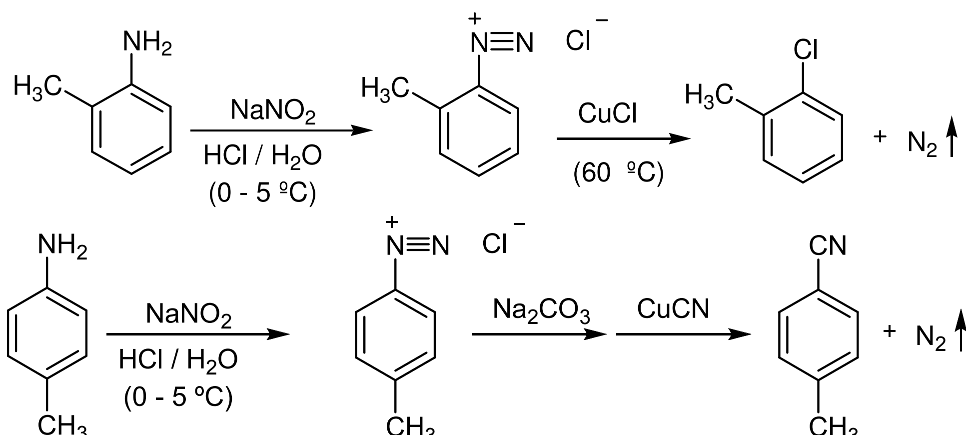


- Aminas aromáticas: Forman **Sales de diazonio aromáticas**, estables a bajas temperaturas (0 - 5 ºC)

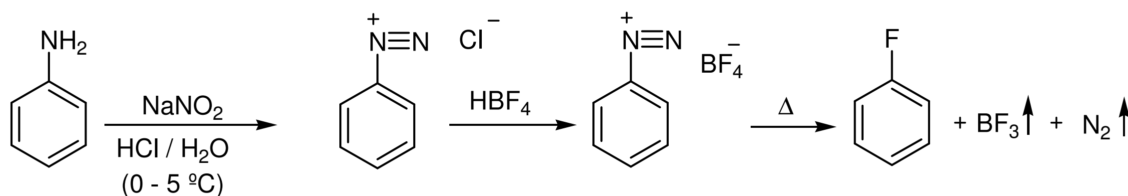


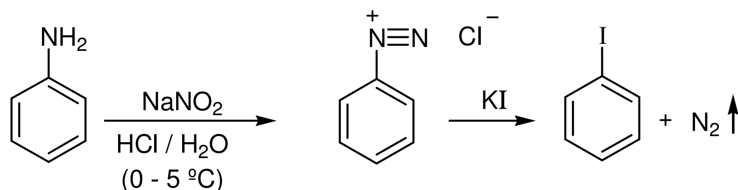
a) Las Sales de diazonio aromáticas pueden dar Reacciones de Sustitución con salida de la molécula de nitrógeno:

-Reacciones de Sandmeyer: En presencia de sales de Cu(I) el grupo diazonio se sustituye por Cloro, Bromo o el grupo Ciano

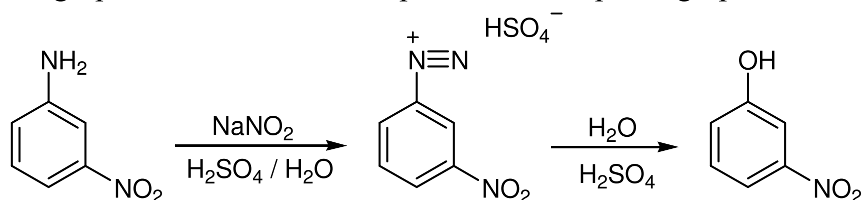


-Para el caso del Fluor o del Yodo no se necesitan las sales de cobre:

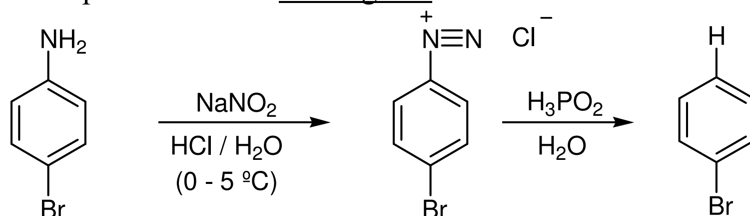




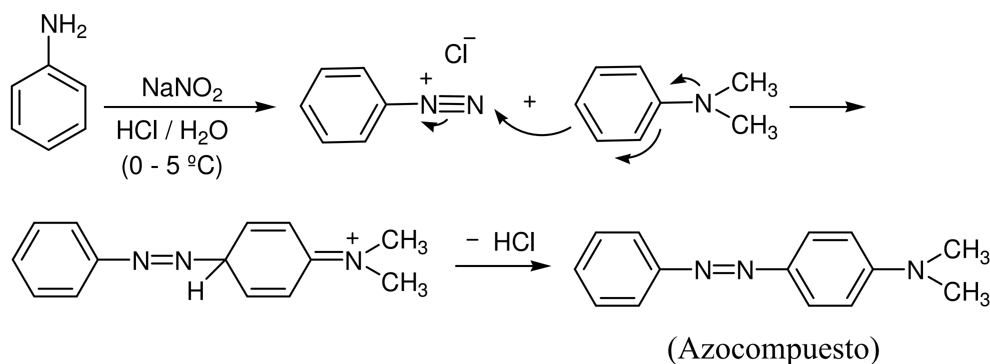
-El grupo diazonio también se puede sustituir por el grupo Hidroxilo:



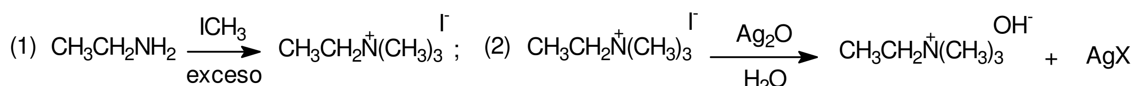
-Y se puede reducir a Hidrógeno:

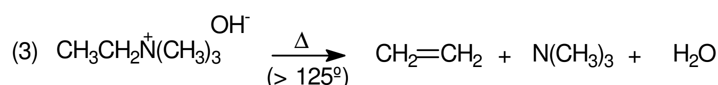


b) Reacciones de Sustitución con las Sales de diazonio aromáticas sin pérdida de nitrógeno. **Formación de azocompuestos** (reacciones de acoplamiento). En estas reacciones las sales de diazonio actúan como electrófilos débiles, por ello siempre deben utilizarse como nucleófilos compuestos aromáticos activados (fenoles o anilinas)

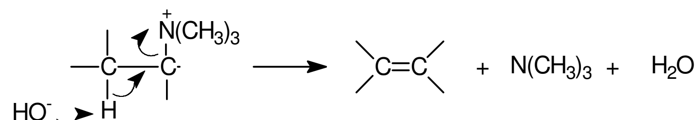


(4) Eliminación de Hofmann: Eliminación del grupo amino

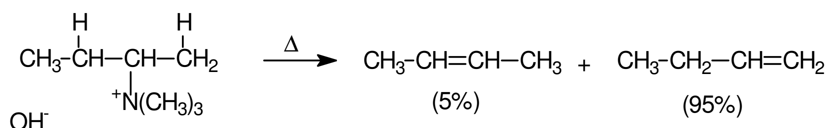




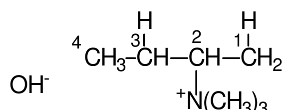
El mecanismo de la eliminación es **E2**:



<u>Regioquímica</u> <u>de la Eliminación</u>. La orientación predominante, **<u>orientación Hofmann</u>**, opuesta a la que presentada por los halogenuros de alquilo, que conducían al alqueno más sustituido (orientación Saytzeff), ahora se obtiene mayoritariamente el **<u>alqueno menos sustituido</u>**:

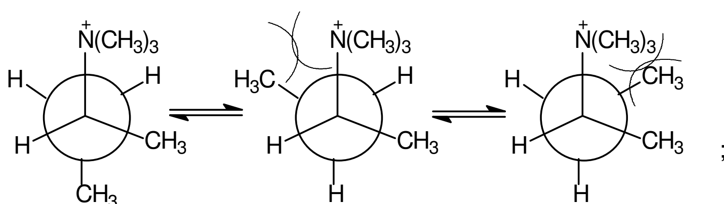


La orientación de la Eliminación Hofmann está gobernada por <u>factores estéricos</u>:

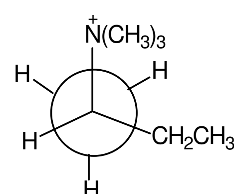


-Respecto del enlace 2-3 la conformación más estable es la representada a la izquierda, que <u>no tiene H en Anti</u>

Conformaciones respecto del enlace 2-3:

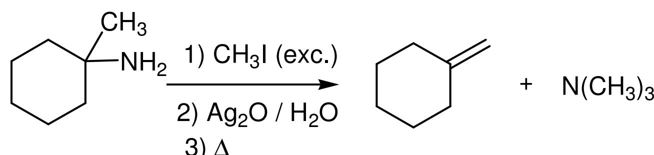


Respecto del enlace 1-2



-En el caso del enlace 1-2 <u>sí presentan H en Anti</u>

Ejemplo:

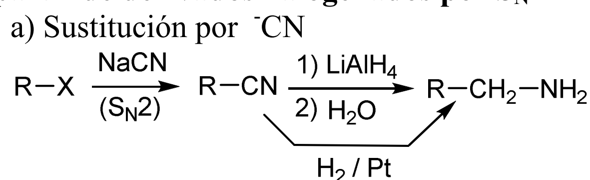


<u>Preparación de Aminas</u>

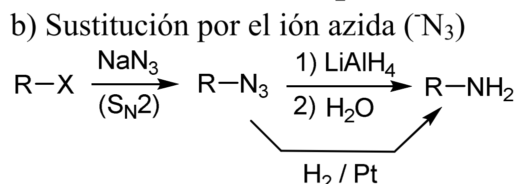
(1). Síntesis de Gabriel

(2) A partir de derivados halogenados por S_N2

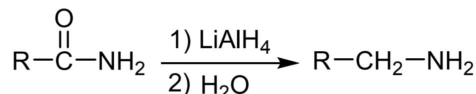
a) Sustitución por $^-$CN



b) Sustitución por el ión azida ($^-N_3$)



(3) Reducción de amidas



(4) Reducción de nitrocompuestos aromáticos

